УДК 543.253

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ В ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Ю.А. Карбаинов, Г.Б. Слепченко, Е.Г. Черемпей, С.Н. Карбаинова, Д.С. Стукалов

Томский политехнический университет
E-mail: microlab@tpu.ru

На основе закономерностей влияния объемной последующей химической реакции на обратимые анодные вольтамперные кривые на ртутном пленочном электроде предложен новый эффективный критерий разделения обратимо- и необратимо окисляющихся металлов с близкими значениями потенциалов их предельных токов.

Разрешающая способность метода инверсионной вольтамперометрии (метода ИВА) определяется относительной погрешностью (α, %) тока пика определяемого элемента в присутствии мешающего (рис. 1).

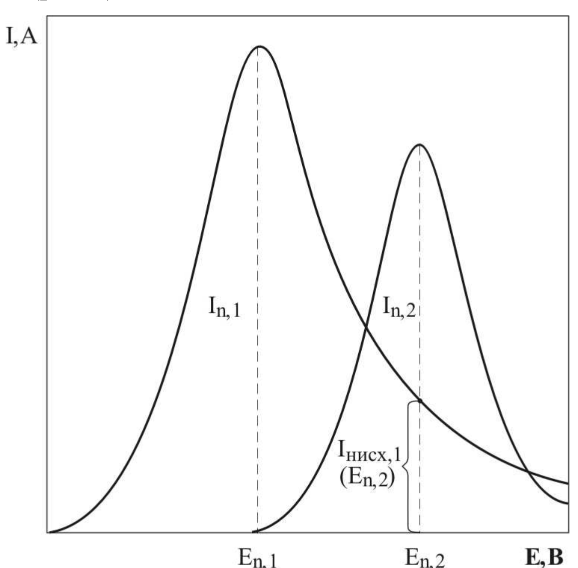


Рис. 1. *Вольтамперограмма определяемого металла при наличии мешающего*

На рис. 1 нисходящая ветвь более отрицательного пика (обозначен индексом 1) искажает форму соседнего, более положительного (обозначен индексом 2). Если принять, что токи пиков складываются аддитивно, то погрешность в определении второго пика будет равна величине тока нисходящей ветви первого пика при $E_{n,2}$ к величине тока пика $I_{n,2}$, то есть [1]

$$\alpha = \frac{I_{нисх,1,E_{n,2}}}{I_{n,2}} \cdot 100\,\%.$$

Заманчивой является идея оценки разрешающей способности метода инверсионной вольтамперометрии за счет влияния объемной последующей химической реакции на аналитический сигнал, когда добавление в раствор лиганда не изменяет форму и положение вольтамперной кривой необратимо окисляющегося металла, увеличивает предельный ток обратимо окисляющегося металла, сдвигает потенциал его предельного тока в сторону более отрицательных значений и существенно увеличивает крутизну кинетической ветви вольтамперной кривой [2–4].

Объясняется эта важная с теоретической и практической точек зрения закономерность следующим образом. Последующая химическая реакция

$$\mathrm{M(Hg)} \rightleftarrows \mathrm{M}^{z+} + n\lambda \underset{k_b}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} \mathrm{M}\lambda n,$$

$$k_f^0 = k_f\, C_\lambda^n, \quad K_p^0 = K_p\, C_\lambda^n,$$

наряду с диффузией является дополнительной стадией отвода окисленной формы из поверхностного слоя электрода вглубь раствора. Концентрация этой формы в данный момент времени, t, становится меньше, чем это следует из уравнения Нернста для условий обратимого электродного процесса. Это обстоятельство обуславливает увеличение скорости электроокисления амальгамы. Если площадь под анодным пиком при этом остается неизменной (при условии, что концентрация восстановленной формы, C_R^0, к началу электроокисления амальгамы остается неизменной), то увеличение высоты анодного пика сопровождается уменьшением ширины полупика. Кроме того, увеличение высоты анодного пика связано с тем, что конечная скорость диффузии внутри электрода (C_R^S=0) достигается быстрее при более отрицательных значениях потенциалов, чем в отсутствие последующей химической реакции. Таким образом, увеличение высоты анодного пика сопровождается одновременным смещением потенциала анодного пика E_n в сторону более отрицательных значений. Физически достаточно понятно, что увеличение высоты анодного пика, уменьшение ширины полупика и смещение потенциала анодного пика в сторону более отрицательных значений тем значительнее, чем выше константа скорости последующей химической реакции (k_f^0) и чем выше ее константа равновесия (K_p^0). Уникальность же метода ИВА в данном случае заключается в том, что при прочих неизменных условиях степень этого влияния тем выше, чем меньше скорость изменения потенциала и меньше линейные размеры электрода (l – толщина ртутного пленочного электрода (РПЭ) или r_0 – радиус ртутного капельного электрода). Поскольку последнее как раз соответствует рабочим условиям метода ИВА, это означает, что именно для разрешающей способнос-

ти метода последующие химические реакции имеют чрезвычайно важное значение.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 в качестве примера представлена одна из серий (для различных K_p^0, скорости изменения потенциала, ω, В/с; толщины РПЭ, l, мкм) расчетных пиков, полученных ранее [2–5]. Поскольку под влиянием последующей химической реакции, как это следует из анализа представленных данных, существенно увеличивается крутизна кинетической ветви анодного пика и уменьшается, соответственно, составляющая ширины полупика для этой ветви (в 5...7 раз), мы учитывали в своих оценках изменение именно этой составляющей. Кроме того, так как

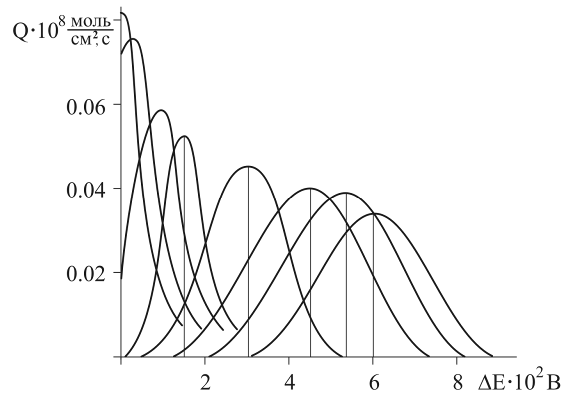


Рис. 2. *Влияние последующей химической реакции на обратимые анодные пики на РПЭ, $\omega=1{,}4\cdot10^{-2}$ В/с, $l=10$ мкм, $K_p^0=10^6$, k_f^0: 1) 10^{-2}; 2) 10^{-1}; 3) 10^2; 4) 10^4; 5) 10^6; 6) 10^8; 7) 10^{10}; 8) 10^{12}*

$$I_{n,a}^* = k_a^* S C_R^0,$$

где k_a^* – коэффициент обратимого анодного пика с учетом влияния последующей химической реакции, (А·см)/(г-атом); $I_{n,a}^*$ – высота анодного пика (или величина предельного тока электроокисления амальгамы), А, то относительное изменение высоты $I_{n,a}^*$ можно заменить аналогичным изменением коэффициента k_a^*, и наоборот. Итак, используя расчетные данные [2–4], мы оценили $X_1=k_a^*/k_a$, $X_2=b_{1/2,k}/b_{1/2,k}^*$ и $X_3=\Delta E_{n,i}^*/E_n^0$, $\Delta E_{n,i}^*=E_{n,i}^*-E_n^0$, причем за k_a, $b_{1/2,k}$ и E_n^0 принимали соответствующие значения при $k_f^0=10^{-2}$, с$^{-1}$, когда влиянием последующей химической реакции на анодные пики можно было пренебречь [3, 4]. Полученные данные представлены частично в таблице. Согласно этим данным, с увеличением параметра k_f^0 от 10^{-2} до 10^{12} коэффициент обратимого анодного пика при $K_p^0=10^6$ изменяется в 2...2,5 раза, сдвиг потенциала анодного пика составляет $\Delta E_{n,i}^*=120$ мВ, составляющая ширины кинетической ветви анодного полупика изменяется в 5...8 раз. Таким образом, если из двух разделяемых анодных пиков один является обратимым, а другой, – необратимым, эти пики можно эффективно разделить только за счет последующей объемной химической реакции. При этом значения потенциалов их анодных пиков могут или практически совпадать, или обратимый анодный пик по значению его потенциала может быть более отрицательным.

Примем за величину относительной ошибки в определении второго (в нашем случае – необратимого) анодного пика отношение тока нисходящей ветви первого (в нашем случае, – обратимого) анодного пика при $E_{n,2}$ к предельному току $I_{n,2}$.

Тогда обработка данных, полученных нами на основе [3–5] и наших расчетных данных, представленных частично в таблице, позволяет оценить влияние суммарного параметра $(X_1+X_2+X_3)$ на величину α следующей интерполяционной формулой:

$$\alpha = \left\{ (0{,}34 + 3{,}4\cdot\omega)^{\frac{\sum (X_1+X_2+X_3)}{\lg\gamma}\left[\frac{X_3}{0{,}01+X_3}\right]} \right\} \cdot 100,\ \%.$$

Согласно этому выражению, в отсутствие последующей химической реакции и при условии, что потенциалы соседних пиков практически совпадают, величина α должна составлять α~100 %. Численная же оценка величины α, выполненная по представленной формуле, показывает, что при $k_f^0=10^2$ с$^{-1}$ и $K_p^0=10^6$, для lgγ=0,297; 0,598 и 1,149 вели-

Таблица. *Влияние гомогенной (объемной) последующей химической реакции на характеристики обратимых анодных пиков на РПЭ*

Параметры обратимого анодного пика	Параметры электродного процесса																				
	$K_p^0=10^6$, $l=10$ мкм, $\omega=0{,}1$ В/с, $z=2$, $D_R=1{,}54\cdot10^{-5}$ см^2/с, $\gamma=1{,}98$, где $\gamma=\frac{RT}{F}\frac{1}{l^2}\frac{D_R}{z\omega}$							$K_p^0=10^6$, $l=10$ мкм, $\omega=5\cdot10^{-2}$ В/с, $z=2$, $\gamma=3{,}96$							$K_p^0=10^6$, $l=10$ мкм, $\omega=1{,}4\cdot10^{-2}$ В/с, $z=2$, $\gamma=14{,}1$						
k_f^0	10^{-2}	10^2	10^4	10^6	10^8	10^{10}	10^{12}	10^{-2}	10^2	10^4	10^6	10^8	10^{10}	10^{12}	10^{-2}	10^2	10^4	10^6	10^8	10^{10}	10^{12}
k_a^*/k_a	1,0	1,14	1,17	1,21	1,38	1,68	1,85	1,0	1,05	1,06	1,15	1,38	1,70	1,82	1,0	1,25	1,28	1,48	1,78	2,37	2,59
$b_{1/2,к}/b_{1/2,к}^*$	1,0	1,05	1,10	1,22	1,69	2,00	2,44	1,0	1,02	1,05	1,18	2,0	2,86	5,0	1,0	1,13	1,26	1,42	2,42	5,67	8,5
$\Delta E_{n,i}^*/E_n^0$	0	0,13	0,33	0,57	0,76	0,86	0,89	0	0,01	0,255	0,567	0,79	0,90	0,95	0	0,24	0,49	0,71	0,81	0,94	0,98
$E_{n,i}^*$, мВ	134	116	89	57	32	19	14	102	101	76	44	21	10	5	58	44	29,3	16,67	7,33	3,33	1,33
$\Delta E_{n,i}^*$, мВ	0	18	45	77	102	115	120	0	1	26	58	81	92	97	0	14	28,7	41,33	50,67	54,67	56,67

чина α, соответственно, составляет 58; 40 и 14 %; при $k_f^0=10^4$ и $K_p^0=10^6$ она составляет уже только 4...2 %; наконец, при $k_f^0=10^8$ и $K_p^0=10^6$ величина $\alpha \leq 1$ %. Итак, при прочих неизменных условиях, чем быстрее последующая объемная химическая реакция (чем выше k_f^0), тем эффективнее разделение двух соседних обратимо и необратимо окисляющихся анодных пиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Городовых В.Е. Исследования по теории обратимых электродных процессов в методе амальгамной полярографии с накоплением и его применение к анализу олова высокой чистоты: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск: Томский госуниверситет, 1964. – 21 с.
2. Стромберг А.Г., Каплин А.А., Карбаинов Ю.А., Назаров Б.Ф., Колпакова Н.А., Слепченко Г.Б., Иванов Ю.А. Инверсионная вольтамперометрия в работах Томской научной школы // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 8–33.
3. Карбаинов Ю.А., Блинникова А.А., Стромберг А.Г. К теории обратимых электродных процессов, контролируемых последующими химическими реакциями, в методе амальгамной полярографии с накоплением на ртутном пленочном электроде // Электрохимия. – 1975. – Т. 11. – № 6. – С. 1621–1623.
4. Карбаинов Ю.А., Блинникова А.А., Стромберг А.Г. О влиянии последующей химической реакции на обратимые анодные пики в методе амальгамной полярографии с накоплением на ртутном пленочном электроде // Журнал физической химии. – 1976. – Т. 50. – № 1. – С. 266–268.
5. Блинникова А.А. Исследование обратимых электродных процессов с последующими химическими реакциями 1-го порядка в методе АПН на ртутном пленочном электроде: Автореферат дис. ... канд. хим. наук. – Алма-Ата: Ин-т орг. катализа и электрохимии, 1977. – 20 с.

УДК 666.1.022.4:66.093.2